

Phosphorsäure-dibutylester-methylester $C_9H_{21}O_4P$, Formel IV ($R = CH_3$).

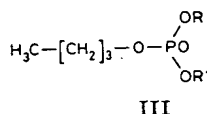
B. Beim Behandeln von Dibutyl-chlorophosphat mit Methanol und Pyridin (*Burger, Wagner, J. chem. eng. Data* 3 [1958] 310).

Kp₂: 97°. D₂₀: 1,0145. Viscosität bei 25°: 0,0277 g·cm⁻¹·s⁻¹. n_D²⁰: 1,4172. Löslichkeit in Wasser bei 25°: 7,1 g·l⁻¹; Löslichkeit von Wasser in Phosphorsäure-dibutylester-methylester bei 25°: 145 g·l⁻¹.

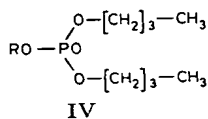
Phosphorsäure-äthylester-dibutylester $C_{10}H_{22}O_4P$, Formel IV ($R = C_2H_5$) (E III 1511).

B. Beim Behandeln von Dibutyl-chlorophosphat mit Äthanol und Pyridin (*Burger, Wagner, J. chem. eng. Data* 3 [1958] 310). Beim Erhitzen von Triäthylphosphat mit Tributylphosphat bis auf 240° (*Eastman Kodak Co., U.S.P. 2852549* [1956]).

Kp₄: 92°. D₂₀: 0,9984; Viscosität bei 25°: 0,0259 g·cm⁻¹·s⁻¹; n_D²⁰: 1,4168; Löslichkeit in Wasser bei 25°: 3,4 g·l⁻¹; Löslichkeit von Wasser in Phosphorsäure-äthylester-dibutylester bei 25°: 120 g·l⁻¹ (*Bu., Wa.*).



III



IV

Phosphorsäure-dibutylester-[2-chlor-äthylester] $C_{10}H_{22}ClO_4P$, Formel IV ($R = CH_2-CH_2Cl$).

B. Beim Behandeln von 2-Chlor-äthanol mit Phosphorylchlorid im Luftstrom und anschliessend mit Butan-1-ol (*Murakami, Chem. High Polymers Japan* 7 [1950] 188, 199; C. A. 1952 419).

Kp_{1,3}: 147–149°. D₂₀: 1,095.

Phosphorsäure-[2-brom-äthylester]-dibutylester $C_{12}H_{22}BrO_4P$, Formel IV ($R = CH_2-CH_2Br$).

B. Beim Behandeln von Dibutyl-bromophosphat mit Äthylenoxid unter Zusatz von Titan(IV)-chlorid (*Union Carbide & Carbon Corp., U.S.P. 2610978* [1949]; D.B.P. 818946 [1950]; D.R.B.P. Org. Chem. 1950–1951 6 821, 824).

Ol. n_D²⁰: 1,4476.

Phosphorsäure-tributylester, Tributylphosphat $C_{12}H_{27}O_4P$, Formel IV ($R = [CH_2]_3-CH_3$) (E II 397; E III 1511).

B. Beim Erhitzen von Aluminium-tributylat mit Phosphor(V)-oxid in Chinolin auf 250° (*Ayers & Co., U.S.P. 2886586* [1954]). Beim Behandeln von Tributylphosphit mit Distickstofftetraoxid im Stickstoff-Strom oder mit Distickstofftetraoxid in Tetrachlormethan (*Cox, Westheimer, Am. Soc.* 80 [1958] 5441). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid oder von Nitrylchlorid in Tributylphosphit und anschliessenden Erhitzen auf 150° (*Arbusow, Uchwatowa, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim.* 1958 1395; engl. Ausg. S. 1347). — Reinigung: *Food Machin. & Chem. Corp., U.S.P. 2494310* [1945].

Dipolmoment: 3,05 D [ϵ ; CCl₄] (*Arbusow, Rakow, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim.* 1950 237, 239; C. A. 1950 8713), 3,05 D [ϵ ; Bzl.] (*Arbusow, Schawscha, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim.* 1951 795; C. A. 1952 3817), 3,07 D [ϵ ; Bzl.] (*Estok, Wendlandt, Am. Soc.* 77 [1955] 4767). ¹H-¹H-Spin-Spin-Kopplungskonstante: *Crawford, Foster, Canad. J. Physics* 34 [1956] 653, 661; ¹H-³¹P-Spin-Spin-Kopplungskonstante: *Axtmann et al., J. chem. Physics* 31 [1959] 850.

Kp₁₇: 166–167° (*Murakami, Chem. High Polymers Japan* 7 [1950] 188, 192; C. A. 1952 419); Kp₁₅: 161° (*Burger, Wagner, J. chem. eng. Data* 3 [1958] 310); Kp_{5,5}: 136–137° (*Fields, Am. Soc.* 80 [1958] 2358, 2359); Kp_{0,1}: 98° (*Fertig et al., Soc.* 1957 1488, 1491). D₂₀: 0,9730 (*Bu., Wa.*). Viscosität bei 25°: 0,0332 g·cm⁻¹·s⁻¹ (*Bu., Wa.*). Wärmeleitfähigkeit bei 20°: *Riedel, Mitt. Kältetechn. Inst. Nr. 2* [1948] 3, 25. Wärmekapazität C_p bei 25°: 0,43 cal·grad⁻¹·g⁻¹; bei 65°: 0,46 cal·grad⁻¹·g⁻¹ (*Burney, U.S. Atomic Energy Comm. DP-158* [1956] 6). n_D¹⁵: 1,4233 (*Kosolapoff, McCullough, Am. Soc.* 73 [1951] 5392); n_D²⁰: 1,4249 (*Fi.*); n_D²⁵: 1,4220 (*Baldwin et al., J. phys. Chem.* 63 [1959] 118), 1,4226 (*Bu., Wa.*). ¹H-NMR-Absorption: *Crawford, Foster, Canad. J. Physics* 34 [1956] 653, 661; ³¹P-NMR-Absorption: *Van Wazer et al., Am. Soc.* 78 [1956] 5715, 5720. IR-Spektrum

(1550–700 cm^{-1} ; Film): *Bellamy, Beecher*, Soc. **1952** 475, 478, 481; IR-Spektrum von Lösungen in Schwefelkohlenstoff (3,5–13,5 μ): *Geddes*, J. phys. Chem. **58** [1954] 1062, 1063; in Tetrachlormethan (1,7–2,5 μ): *McIvor et al.*, Canad. J. Chem. **36** [1958] 820, 833. Raman-Spektrum: *Baudler*, Z. El. Ch. **59** [1955] 173, 179. Dielektrizitätskonstante bei 25°: 7,79 (*Cutcliffe, Matterson*, zit. bei *Alock et al.*, Trans. Faraday Soc. **52** [1956] 39, 41).

Löslichkeit ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) in Wasser bei Temperaturen von 3,4° (1,075) bis 50° (0,285): *Higgins et al.*, J. phys. Chem. **63** [1959] 113, 114; von 16° (0,420) bis 22° (0,380): *Alock et al.*, Trans. Faraday Soc. **52** [1956] 39, 40; bei 25°: 0,39 (*Burger, Wagner*, J. chem. eng. Data **3** [1958] 310). Löslichkeit von Wasser in Tributylphosphat bei 25°: 64 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (*Bu., Wa.*). Löslichkeit in wss. Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 20°: *Al. et al.*, l. c. S. 44; bei 25°: *Bu., Wa.* Löslichkeit in wss. Elektrolyt-Lösungen bei 25°: *Hi. et al.* Azeotrop mit Wasser (Kp: 100°): *L. H. Horsley*, Azeotropic Data II (= Advances in Chemistry Series Nr. 35) [Washington 1962] S. 19. Lösungsenthalpie in Wasser: *Katzin et al.*, Am. Soc. **74** [1952] 1191, 1193. Lösungsvermögen für Chlorwasserstoff bei –76° bis +6°: *Gerrard et al.*, J. appl. Chem. **9** [1959] 89, 91. Lösungsvermögen für Metall-nitrate: *Healy, McKay*, Trans. Faraday Soc. **52** [1956] 633, 636; **75** [1956] 730, 731. Über das Extraktionsvermögen für Nitrate von Lanthanid- und Actinid-Metallen (aus deren wss. Lösungen) s. z. B. *Scargill et al.*, J. inorg. nuclear Chem. **4** [1957] 304; *Peppard et al.*, J. inorg. nuclear Chem. **4** [1957] 326; *Best et al.*, J. inorg. nuclear Chem. **4** [1957] 315; *Hesford et al.*, J. inorg. nuclear Chem. **4** [1957] 321; *Healy, Kennedy*, J. inorg. nuclear Chem. **10** [1959] 128.

Pyrolyse bei 500° (Bildung von Butenen): *Baumgarten, Setterquist*, Am. Soc. **79** [1957] 2605, 2606. Bildung von 1-Brom-butan beim Behandeln mit Phosphorylbromid: *Gerrard, Jeacocke*, Soc. **1954** 3647, 3649. Beim Behandeln mit Molybdän(VI)-oxid und wss. Wasserstoffperoxid (90%ig) ist eine gelbe Verbindung $C_{18}H_{110}MoO_{22}P_4$ (n_D^{20} : 1,4427; bei 80–85° erfolgt Farbumschlag nach rot, bei 125° Umwandlung in eine blaue Verbindung $C_{48}H_{110}MoO_{20}P_4$) erhalten worden (*Fields*, Am. Soc. **80** [1958] 2358, 2359, 2361).

Verbindung mit Plutonium(IV)-nitrat $Pu(NO_3)_4 \cdot 2C_{12}H_{27}O_4P$. Absorptionsspektrum (375–900 nm): *Healy, McKay*, Trans. Faraday Soc. **52** [1956] 633, 635.

Verbindung mit Uranyl-nitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2C_{12}H_{27}O_4P$. F: –6° (*Healy, McKay*, R. **75** [1956] 730, 732; Trans. Faraday Soc. **52** [1956] 633, 636; *Fleming, Lynton*, Chem. and Ind. **1959** 1409). Absorptionsspektrum (350–500 nm): *He., McKay*, Trans. Faraday Soc. **52** 635. Stabilitätskonstante in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°: *Woden et al.*, Radiochimija **1** [1959] 121; engl. Ausg. S. 176.

Diphosphorsäure-1,2-dibutylester, Dibutyl-1,2-dihydrogendiphosphat $C_8H_{20}O_7P_2$, Formel V (E III 1513).

Barium-Salz $BaC_8H_{18}O_7P_2$. B. Beim Erwärmen von Diphosphorsäure-1,2-dibutylester-1,2-bis-[4-nitro-benzylester] mit Bariumjodid in Aceton (*Zervas, Dilaris*, B. **89** [1956] 925, 927, 932). — Krystalle.

Diphosphorsäure-1,1-diäthylester-2,2-dibutylester $C_{12}H_{28}O_7P_2$, Formel VI (R = C_2H_5 , X = O).

B. Beim Behandeln von Dibutyl-chlorophosphat mit Phosphorsäure-diäthylester, Pyridin und Äther (*Toy*, Am. Soc. **72** [1950] 2065, 2066).

Flüssigkeit; bei 115–118°/0,007 Torr destillierbar; D_4^{25} : 1,107; n_D^{25} 1,4245 (*Toy*). n_D^{28} 1,4248 (*Victor Chem. Works*, U.S.P. 2683733 [1949])¹⁾.

Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse in Wasser bei 25°: *Heath*, Soc. **1956** 3804, 3806.

Diphosphorsäure-1,1-dibutylester-2,2-diisopropylester $C_{14}H_{32}O_7P_2$, Formel VI (R = $CH(CH_3)_2$, X = O).

B. Beim Behandeln von Dibutyl-chlorophosphat mit Phosphorsäure-diisopropylester und Triäthylamin in Äther (*Toy*, Am. Soc. **72** [1950] 2065, 2067).

Flüssigkeit; bei 118–120°/0,002 Torr destillierbar; D_4^{25} : 1,068; n_D^{25} 1,4235 (*Toy*)¹⁾. Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse in Wasser bei 25°: *Heath*, Soc. **1956** 3804, 3806.

¹⁾ Vgl. S. 1341 Anm.